

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 8 - 8 1 6 3

(43) 【公開日】 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 月 1 2 日

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(51) 【国際特許分類第 6 版】

H01L 21/027

C23F 1/00 102 9352-4K

G03F 7/32 501

【 F I 】

H01L 21/30 569 F

569 E

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 8

【出願形態】 O L

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 6 - 1 3 8 5 5 7

(22) 【出願日】 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 6 月 2 1 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 2 1 8 5

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

(72) 【発明者】

【氏名】 田島 和浩

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 8163

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) January 12 day

(54) [Title of Invention] PATTERN FORMATION METHOD

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

H01L 21/027

C23F 1/00 102 935 2-4K

G03F 7/32 501

[FI]

H01L 21/30 569 F

569 E

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 8

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 13 8557

(22) [Application Date] 1994 (1994) June 2 1 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000002185

[Name] SONY CORPORATION (DB 69-055-3649)

[Address] Tokyo Shinagawa-ku Kitashinagawa 6-7-35

(72) [Inventor]

[Name] Tajima Kazuhiro

[Address] Inside of Tokyo Shinagawa-ku Kitashinagawa 6-7-35

ソニー株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 池田 利喜夫

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
ソニー株式会社内

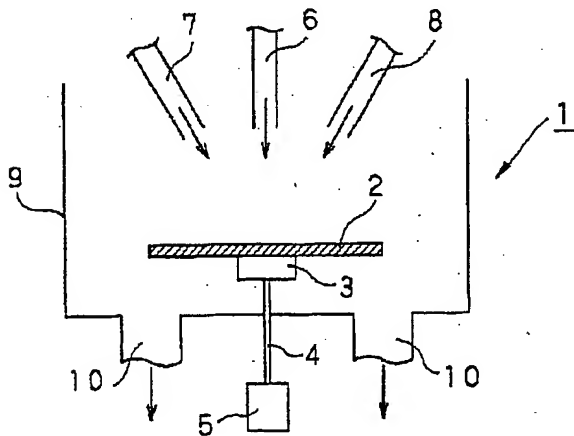
(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【構成】 選択露光が施されたフォトリソスト塗膜が形成されたウェハ2に対して現像液供給用ノズル6から現像液を供給して該フォトリソスト塗膜を現像した後、常温の純水供給用ノズル7から常温の純水を供給して現像液を洗浄し、最終リンス液供給用ノズル8から界面活性剤を添加した純水、常温よりも高い温度に加熱された温純水、有機溶媒等、常温の純水よりも表面張力の低い液体のいずれかを供給してウェハ2上のリンス液の表面張力を低下させてから、スピン乾燥を行い、所望のレジスト・パターンを形成する。

【効果】 レジスト・パターンに倒壊現象を発生させることなく、フォトリソスト塗膜を微細にパターンニングできる。このため、エキシマレーザ・リソグラフィによる微細パターン形成の信頼性を大幅に向上させることが可能となり、半導体装置のさらなる高集積化を図ることも可能となる。



【特許請求の範囲】

Sony Corporation (DB 69-055-3649)

(72) [Inventor]

[Name] Ikeda Rikio

[Address] Inside of Tokyo Shinagawa-ku Kitashinagawa 6-7-35  
Sony Corporation (DB 69-055-3649)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Constitution] Supplying developer from nozzle 6 for developer supply vis-a-vis wafer 2 where photoresist coating where selective exposure is administered was formed, you developed said photoresist coating rear, Supplying pure water of ambient temperature from nozzle 7 for pure water supply of the ambient temperature, you wash developer, Supplying any of liquid where surface tension is low in comparison with, pure water of ambient temperature such as hot pure water and organic solvent which are heated to high temperature in comparison with pure water and ambient temperature which add surfactant from nozzle 8 for final rinse liquid supply after surface tension of the rinse liquid on wafer 2 decreasing, it does spin drying, forms desired resist \* pattern.

[Effect(s)] Patterning is possible photoresist coating to fine without generating the collapse phenomenon in resist \* pattern. Because of this, reliability of fine pattern formation due to excimer laser \* lithography greatly it becomes possible to improve, also it becomes possible to assure the further trend to high integration of semiconductor device.

[Claim(s)]

【請求項 1】 選択露光が施されたフォトリソ膜が形成されたウェハに対して現像液を供給し、該フォトリソ膜を現像する現像工程と、

常温の純水よりも表面張力の低い最終リンス液を少なくともリンスの最終段階で用いることにより前記現像液を除去するリンス工程と、

前記ウェハを乾燥させる乾燥工程とを経て所望のレジスト・パターンを形成するパターン形成方法。

【請求項 2】 前記最終リンス液は、前記リンス工程の途中から常温の純水と併用されることを特徴とする請求項 1 記載のパターン形成方法。

【請求項 3】 前記最終リンス液は、前記リンス工程の最終段階において単独で用いられることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】 前記最終リンス液は、前記リンス工程の全般を通じて用いられることを特徴とする請求項 1 記載のパターン形成方法。

【請求項 5】 前記最終リンス液は、常温よりも高い温度に加熱された温純水であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 6】 前記最終リンス液は、界面活性剤を添加した純水であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】 前記最終リンス液は、有機溶媒であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 8】 前記最終リンス液は、純水との混合系において極小沸点を与える化合物の蒸気とウェハ上に保持された純水層とを接触させることにより成立する気相-液相平衡下で該ウェハ上に調製される混合溶液であることを特徴とする請求項 1 記載のパターン形成方法。

[Claim 1] Developing step which supplies developer vis-a-vis where photoresist coating where selective exposure is administered was formed, develops said photoresist coating and

Rinse step which removes aforementioned developer by using final rinse liquid where surface tension is low in comparison with pure water of ambient temperature atleast with final step of rinse.

Passing with by drying process which dries aforementioned wafer, the pattern formation method which forms desired resist pattern.

[Claim 2] As for aforementioned final rinse liquid, from middle of aforementioned rinse step pattern formation method which is stated in Claim 1 which designates that the pure water of ambient temperature it is jointly used as feature.

[Claim 3] As for aforementioned final rinse liquid, pattern formation method which is stated in the Claim 1 or Claim 2 which designates that it is used with alone in final step of the aforementioned rinse step as feature.

[Claim 4] As for aforementioned final rinse liquid, pattern formation method which is stated in the Claim 1 which designates that it is used via whole of the aforementioned rinse step as feature.

[Claim 5] As for aforementioned final rinse liquid, pattern formation method which is stated in the any one claim of Claim 1 through Claim 4 which designates that it is a hot pure water which is heated to high temperature in comparison with ambient temperature as feature.

[Claim 6] As for aforementioned final rinse liquid, pattern formation method which is stated in the any one claim of Claim 1 through Claim 4 which designates that it is a pure water which adds the surfactant as feature.

[Claim 7] As for aforementioned final rinse liquid, pattern formation method which is stated in the any one claim of Claim 1 through Claim 4 which designates that it is an organic solvent as feature.

[Claim 8] As for aforementioned final rinse liquid, vapor of compound which gives the minimum boiling point in mixing system of pure water and pure water layer which is kept on wafer pattern formation method which is stated in Claim 1 which designates that it is a mixed solution which is manufactured on said wafer under gas phase - liquid phase equilibrium which is formed by contacting as feature.

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フォトレジスト塗膜を現像した後、洗浄して所望のレジスト・パターンを形成するパターン形成方法に関するものであり、特に、半導体装置の製造工程において、微細なレジスト・パターンを精度よく形成するためのものである。

【0002】

【従来の技術】半導体装置においては、そのデータ集積度が上がるに従って、より微細なパターンが要求されるようになってきている。具体的には、4MDRAMで0.80 $\mu$ m、16MDRAMで0.50 $\mu$ m、64MDRAMでは0.35 $\mu$ m、256MDRAMでは0.25 $\mu$ mといった微細な最小加工寸法の回路パターンが必要とされている。

【0003】そして、このような微細な加工を行うため、フォトリソグラフィ工程では、使用する露光光の短波長化や、フォトレジスト材料の研究が進められ、成果を上げてきている。

【0004】さらに、上述のようなフォトレジスト材料のベース樹脂として代表的なフェノールノボラック系樹脂と基板との密着性の弱さを改善するために、基板表面をヘキサメチルジシラザン(HMDS)によって疎水化処理しておくといった技術も実用化されている。これは、親水性の基板の上に疎水性のフォトレジスト塗膜を形成すると、現像処理や洗浄処理によって、レジスト・パターンが倒壊したり、剥がれたりしやすいため、基板表面を予め疎水化してフォトレジスト塗膜との密着性を高めることを意図したものである。

【0005】以上のように、種々の技術が適用されることにより、256MDRAMに対応する0.25 $\mu$ m程度の微細加工が可能となりつつある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、256MDRAM以降、即ち0.25 $\mu$ m以下のパターン形成においては、再びレジスト・パターンの倒壊現象が問題となってくる。

【0007】レジスト・パターンの倒壊現象は、レジスト・パターン間のリンス液を乾燥させるときの表面張力が原因であると、マイクロプロセス・コンファレンス、講演番号A-3-4、1993年7月に発表されている。即ち、リンス液として非常に表面張力の高い常温の純

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention after developing photoresist coating, washing, is something regarding the pattern formation method which forms desired resist \* pattern is something in order precision well to form microscopic resist \* pattern especially, in production step of semiconductor device.

[0002]

[Prior Art] Regarding semiconductor device, data degree of integration rises following, from and it has reached point where microscopic pattern is required. circuit pattern of microscopic minimum fabricated dimension concretely, with 4 MDRAM with 0.80  $\mu$ m and the 64 MDRAM with 0.35  $\mu$ m and 256 MDRAM such as 0.25  $\mu$ m with the 0.80  $\mu$ m and 16 MDRAM is needed.

[0003] In order and, to do this kind of microscopic processing, with photolithography step, the trend to short wavelengths of exposure light which is used and research of photoresist material are advanced, have increased result.

[0004] Furthermore, also technology that is utilized in order to improve the weakness of adhesion of representative phenol novolak-based resin and substrate as base resin of the photoresist material an above-mentioned way, hydrophobic treatment does substrate surface with hexamethyl disilazane (HMDS). It is something which intends fact that as for this, when the hydrophobic photoresist coating is formed on hydrophilic group sheet, resist \* pattern collapses with development and the washing, to peel off damages easily, hydrophobizing does the substrate surface beforehand and raises adhesion of photoresist coating.

[0005] Like above, microfabrication of 0.25  $\mu$ m extent which corresponds to 256 MDRAM due to fact that various technology is applied, is becoming possible.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention] Again but, collapse phenomenon of resist \* pattern becomes problem in after the 256 MDRAM, namely pattern formation of 0.25  $\mu$ m or less.

[0007] Collapse phenomenon of resist \* pattern, when drying rinse liquid between the resist \* pattern, when surface tension is cause, is announced to micro process \* conference, lecture number A - 3 - 4, 1993 July. Namely, when pure water of ambient temperature where surface tension is very high as the

水を用いる場合、図3に示されるように、乾燥時に、この常温の純水32が基板30上のレジスト・パターン31間をa方向に移動すると、レジスト・パターン31間にb方向の強い引力が発生する。このため、常温の純水32が除去されたときには、図4に示されるように、レジスト・パターン31が倒壊してしまう。そして、レジスト・パターン31間に生じる引力は、リンス液の表面張力に比例し、パターン間隔に反比例すると考えられるため、パターンが微細化されるほど、レジスト・パターンの倒壊が発生しやすくなる。

【0008】そこで本発明は、かかる従来の実情に鑑みて提案されたものであり、さらなる微細なレジスト・パターンを形成する場合にも倒壊現象を抑制できるパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係るパターン形成方法は、上述の目的を達成するために提案されるものであり、選択露光が施されたフォトリソレジスト塗膜が形成されたウェハに対して現像液を供給し、該フォトリソレジスト塗膜を現像する現像工程と、常温の純水よりも表面張力の低い最終リンス液を少なくともリンスの最終段階で用いることにより前記現像液を除去するリンス工程と、前記ウェハを乾燥させる乾燥工程とを経て所望のレジスト・パターンを形成するものである。

【0010】現像液を最も効果的に洗浄可能な洗浄液は純水であるが、常温の純水は非常に表面張力が大きい。そこで、本発明においては、少なくともリンスの最終段階に常温の純水よりも表面張力が低い最終リンス液を用いることにより、ウェハ上に存在するリンス液の表面張力を低減させようとするものである。

【0011】これには、リンス工程の初期にはリンス液として常温の純水を用い、その後常温の純水から最終リンス液に切り替える方法、リンス工程の途中から該リンスの最終段階まで常温の純水と最終リンス液とを併用し続ける方法、リンス工程の途中から一定時間常温の純水と最終リンス液を併用してから常温の純水の供給を停止してリンス工程の最終段階では最終リンス液を単独で用いる方法が挙げられる。また、現像液を十分に洗浄することが可能であれば、リンス工程の全般を通じて常温の純水と最終リンス液を併用してもよいし、リンス工程の全般を通じて最終リンス液を単独で用いてもよい。

rinse liquid is used, as shown in Figure 3, when drying, when pure water 32 of this ambient temperature moves between resist \* pattern 31 on substrate 30 to a direction, the attraction whose b direction is strong between resist \* pattern 31 occurs. Because of this, when pure water 32 of ambient temperature is removed as shown in the Figure 4, resist \* pattern 31 collapses. Because it is thought, that and, attraction which it occurs between the resist \* pattern 31 is proportionate to surface tension of rinse liquid, inversely proportional does in the pattern spacing pattern collapse of extent and resist \* pattern which narrowing are done becomes easy to occur.

[0008] When this invention, considering to this conventional actual condition, is something which is proposed, further microscopic resist \* pattern is formed even, it designates that pattern formation method which can control collapse phenomenon is offered as objective then.

[0009]

[Means to Solve the Problems] Relates to this invention as for pattern formation method which, It is something which is proposed in order to achieve the above-mentioned objective, rinse step which removes aforementioned developer by using final rinse liquid where surface tension is low in comparison with the pure water of developing step and ambient temperature which supply developer vis-a-vis the wafer where photoresist coating where selective exposure is administered was formed, develop said photoresist coating at least with final step of rinse. Passing with by drying process which dries aforementioned wafer, it is something which forms desired resist \* pattern.

[0010] Developer most washable cleaning liquid is pure water is effective, but pure water of the ambient temperature surface tension is very large. Then, regarding to this invention, it is something which at least it tries to decrease surface tension of rinse liquid which exists on wafer by using the final rinse liquid where surface tension is low in comparison with pure water of the ambient temperature, in final step of rinse.

[0011] In this, to initial stage of rinse step making use of pure water of the ambient temperature as rinse liquid, after that method of changing to the final rinse liquid from pure water of ambient temperature. From middle of rinse step to final step of said rinse method of continuing to jointly use with pure water and final rinse liquid of ambient temperature. After jointly using pure water and final rinse liquid of constant time ambient temperature from the middle of rinse step, stopping supply of pure water of ambient temperature, with final step of rinse step you can list method which uses the final rinse liquid with alone. In addition, if it is possible, to wash developer in fully, it is impossible to jointly use pure water and final rinse liquid of ambient temperature via the whole of rinse step it is possible to use final rinse liquid with alone and, via whole of rinse step.

【0012】最終リンス液としては、常温の純水よりも表面張力が低く、この常温の純水との相溶性の高いものが好ましく、常温よりも高い温度に加熱された温純水、界面活性剤を添加した純水、純水との相溶性を有する種々の有機溶媒等が使用可能である。

【0013】例えば、常温（23℃）における純水の表面張力が72.3 dyn/cmであるのに対し、90℃に加熱された温純水の表面張力は60.7 dyn/cmまで低減する。また、界面活性剤を添加した純水は、界面活性剤の種類や濃度によって表面張力を大幅に低減させることが可能である。また、有機溶媒においては、例えば、エチルアルコールの表面張力は24.1 dyn/cmであり、エチルアルコールが単独で保持されているウェハに対してスピン乾燥を行った場合には、最小加工寸法0.12 μm程度のレジスト・パターンの倒壊をも抑制できることが予想される。なお、エチルアルコール以外にも、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等が使用可能である。

【0014】なお、上述のようにして最終リンス液を使用した場合には、リンス工程後、スピン乾燥等、従来公知の乾燥方法にて乾燥すればよい。

【0015】また、最終リンス液としては、純水との混合系において極小沸点を与える化合物の蒸気とウェハ上に保持された純水層とを接触させることにより成立する気相-液相平衡下で該ウェハ上に調製される混合溶液を用いてもよい。この場合にはウェハを共沸点以上に加熱すれば、スピン乾燥を行う必要がない。具体的には、現像後、純水にて現像液を十分に洗浄してから、純水との混合系において極小沸点を与える化合物の蒸気を供給して、気相-液相平衡下で混合液体を調製することによって、100℃より低い温度にウェハを加熱しても、ウェハ上の水分を気化させることができるものである。なお、ウェハの加熱にはランプ加熱を適用して好適である。

【0016】なお、純水との混合系において極小沸点を与える化合物としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。沸点78.3℃のエチルアルコールは、純水との混合系において、大気圧下、エチルアルコール89.43 mol%にて78.15℃の極小沸点を示し、沸点82.4℃のイソプロピルアルコールは、純水との混合液体において、大気圧下、イソプロピルアルコール91.32 vol%に

【0012】 As final rinse liquid, surface tension is low in comparison with pure water of the ambient temperature, pure water which adds hot pure water and surfactant which are heated to temperature where those where compatibility of pure water of this ambient temperature is high are desirable, are high in comparison with ambient temperature and the various organic solvent etc which possesses compatibility of pure water are usable.

【0013】 It decreases surface tension of hot pure water which is heated to 90 °C vis-a-vis surface tension of pure water in for example ambient temperature (23 °C) being 72.3 dynes/cm, to the 60.7 dynes/cm. In addition, as for pure water which adds surfactant, greatly it is possible with types and concentration of surfactant to decrease the surface tension. In addition, surface tension of for example ethyl alcohol is 24.1 dynes/cm regarding organic solvent, the ethyl alcohol is alone and when spin drying was done vis-a-vis wafer which is kept, it is expected that also collapse of resist \* pattern of the minimum fabricated dimension 0.12 μm extent can be controlled. Furthermore, methyl alcohol, isopropyl alcohol, dimethylformamide, tetrahydrofuran and the dimethyl sulfoxide etc are usable in addition to ethyl alcohol.

【0014】 Furthermore, when final rinse liquid is used above-mentioned way, if after the rinse step, with drying method of prior public knowledge such as spin drying it should have dried.

【0015】 In addition, making use of mixed solution which is manufactured on the said wafer under gas phase - liquid phase equilibrium which is formed by contacting with vapor of the compound which gives minimum boiling point as final rinse liquid, in mixing system of the pure water and pure water layer which is kept on wafer it is good. In this case if wafer is heated above azeotropic boiling point, it is not necessary to do spin drying. After concretely, after developing, with pure water washing developer in fully, supplying vapor of compound which gives minimum boiling point in mixing system of pure water, heating wafer to temperature which is lower than 100 °C by manufacturing mixed solution under gas phase - liquid phase equilibrium, the moisture on wafer it is something which it can evaporate. Furthermore, applying lamp-heated to heating wafer, it is ideal.

【0016】 Furthermore, you can list methyl alcohol, ethyl alcohol and isopropyl alcohol etc as the compound which gives minimum boiling point in mixing system of pure water. ethyl alcohol of boiling point 78.3 °C, under atmospheric pressure, shows minimum boiling point of 78.15 °C with ethyl alcohol 89.43 mol% in mixing system of pure water, isopropyl alcohol of boiling point 82.4 °C, under atmospheric pressure, shows minimum boiling point 80.1 °C with isopropyl alcohol

て極小沸点 80.1°C を示す。なお、混合溶液を共沸混合物の組成となるよう調製することによって、最も低い温度（共沸点）にて該混合溶液を気化させることが可能となるが、本発明においては、必ずしも、混合溶液を共沸混合物の組成に調製せずとも、気化可能であればよい。また、雰囲気減圧とすることによって、一層低温にて上記混合溶液を気化させてもよい。

【0017】ところで、本発明を適用してパターンが形成されるウェハの構成は何ら限定されるものではない。例えば、フォトリソ塗膜は、アジド系等の増感剤を含有するノボラック系ポジ型フォトリソ材料より構成してもよいし、アルカリ可溶樹脂、溶解阻止剤、光酸発生剤よりなるポジ型 3 成分系や、フェノール性水酸基を保護したアルカリ可溶樹脂、光酸発生剤よりなるポジ型 2 成分系等の化学増幅系レジスト材料であってもよい。

【0018】

【作用】本発明を適用すると、乾燥工程におけるレジスト・パターンの倒壊現象が抑制できる。これは、リンス工程が終了した時点では、ウェハ上に保持されているリンス液の表面張力が小さくなっているため、乾燥時に発生する引力を小さく抑えられるからである。

【0019】特に、純水との混合系において極小沸点を与える化合物の蒸気とウェハ上の純水との混合溶液をウェハの加熱により気化させる場合には、スピン乾燥を必要としないため、ウェハ上の純水がレジスト・パターン間をほとんど移動せず、パターン間に表面張力による引力をほとんど発生させない。

【0020】したがって、本発明を適用して、現像後のリンス工程および乾燥工程を行うと、微細なレジスト・パターンを倒壊させることなく、このレジスト・パターンをマスクとしたエッチング等の次工程が正確に行えるようになる。また、これによって、回路パターンのさらなる微細化を図ることも可能となる。

【0021】

【実施例】以下、本発明に係るパターン形成方法を適用した具体的な実施例について説明する。

【0022】実施例 1

本実施例は、最終リンス液として界面活性剤を添加した

91.32 vol% in mixed solution of the pure water. Furthermore said mixed solution it becomes possible with lowest temperature (azeotropic boiling point) to evaporate, by in order to become composition of azeotrope, manufacturing mixed solution, but regarding to this invention, always, it does not manufacture mixed solution in composition of azeotrope if also and, a vaporizable it should have been. In addition, above-mentioned mixed solution it is possible to evaporate more with low temperature by designating atmosphere as vacuum.

[0017] By way, applying this invention, constitution of wafer where the pattern is formed is not something which is limited. for example photoresist coating may constitute from novolak-based positive type photoresist material which contains azido or other sensitizer and, it is possible to be a positive type 2-component system or other chemically amplifying resist material which consists of alkali soluble resin, photo acid generator which protects positive type 3-component system and phenolic hydroxyl group which consist of alkali soluble resin, dissolution-preventing agent, photo acid generator.

[0018]

[Work or Operations of the Invention] When this invention is applied, you can control collapse phenomenon of the resist \* pattern in drying process. Because this with time point where rinse step ends, because surface tension of the rinse liquid which is kept on wafer becomes small, when drying can hold down attraction which occurs small.

[0019] Especially, when it evaporates mixed solution of vapor of compound which gives minimum boiling point in mixing system of pure water and pure water on the wafer with heating wafer, because spin drying is not needed, the pure water on wafer does not move between resist \* pattern for most part, does not generate attraction due to surface tension between pattern for the most part.

[0020] Therefore, applying this invention, when it does rinse step and drying process after developing, microscopic resist \* pattern it reaches point where it can do the etching or other next step which designates this resist \* pattern as mask without collapsing, accurately. In addition, also it becomes possible to assure further narrowing of the circuit pattern, with this.

[0021]

[Working Example(s)] You explain below, concerning exemplary Working Example which applies pattern formation method which relates to this invention.

[0022] Working Example 1

It is an example where in after developing step of photoresist c



純水を用い、フォトリソスト塗膜の現像工程後、リンス工程の途中で、ウェハに供給するリンス液を常温の純水から界面活性剤を添加した純水に切り替え、その後、スピンドル乾燥を行い、所望のレジスト・パターンを形成した例である。

【0023】ここでは、現像工程、リンス工程、乾燥工程における一連の処理を図1に示される処理装置1によって行った。この処理装置1はウェハ2をチャックするステージ3、該ステージ3に接続するスピンドル4、該スピンドル4を回転させるモータ5、現像液供給用ノズル6、常温の純水供給用ノズル7、最終リンス液供給用ノズル8より構成されるものである。また、ウェハ2上から振り切られた現像液、純水、最終リンス液の飛散を防止する現像カップ9、これらの振り切られた液体を系外へ除去するための排液口10が設けられている。なお、各ノズルに現像液、純水、最終リンス液のいずれかを供給する各供給管（図示せず。）には、それぞれバルブが設けられ、各ノズルへの液体の供給開始/停止が制御できるようになされている。

【0024】そして、実際に処理を行うには、予め、基板上に化学増幅型レジスト材料（シプレー社製、商品名：XP8843）よりなるレジスト塗膜が形成されたウェハ2に対して、KrFエキシマレーザステツパにて線幅0.25  $\mu$ mの所定のパターンに従って選択露光を施してから、このウェハ2を、上述の処理装置1のステージ3に保持した。そして、このウェハ2を30 rpmにて回転させながら、現像液供給用ノズル6より、東京応化工業社製、商品名NMD-W（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38%含有）なる現像液を供給し、この現像液がウェハ表面を被覆したら、現像液の供給を停止すると共にウェハ2の回転を停止して約30秒間現像を行った。

【0025】その後、ウェハ2を1000 rpmにて回転させながら、常温の純水供給用ノズル7から常温の純水の供給を開始して現像液を洗い流した。約10秒後、この常温の純水の供給を停止すると共に、最終リンス液供給用ノズル8から最終リンス液として界面活性剤が添加された純水を供給し始め、さらに約10秒後、該界面活性剤が添加された純水の供給を停止した。続いて、ウェハ2の回転数を3000 rpmに上げ、界面活性剤が添加された純水を振り切ってウェハ2を乾燥させた。

【0026】以上の処理により、0.25  $\mu$ mのレジスト・パターンが、倒壊したり、剥がれたりすることなく形成できた。

oating and middleof rinse step, rinse liquid which is supplied to wafer it changed thethis working example, to pure water which adds surfactant from pure water of ambient temperaturemaking use of pure water which adds surfactant as final rinse liquid, after that, did spin drying, formed desired resist \* pattern.

[0023] Here, developing step and rinse step. It did with treatment apparatus 1 which is shown consecutive treatment in the drying process in Figure 1. This treatment apparatus 1 spindle 4 and said spindle 4 which are connected to stage 3 and said stage 3 which wafer 2 chuck are done motor 5 and thenozzle 6 for developer supply which turn, nozzle 7 for pure water supply of the ambient temperature, is constituted is something which from nozzle 8 for final rinse liquidsupply. In addition, developing cup 9 which prevents scatter of developer, pure water, final rinse liquid which is shaken off from on wafer 2, waste liquid port 10 in order to remove liquid where these are shaken off to outside the system is provided. Furthermore, valve is provided respectively in each supply pipe (not shown.) which supplies any of developer, pure water, final rinse liquid to each nozzle, in order to be able to control supply initiation / stop of liquid to each nozzle, has done.

[0024] And, to treat actually, following to specified pattern of 1 in width 0.25  $\mu$ m with the KrF excimer laser stepper vis-a-vis wafer 2 where resist coating which beforehand, chemically amplifying resist material (Ti play supplied, tradename : XP8843) consists of on substrate was formed, after administering selective exposure, you kept this wafer 2, in stage 3 of above-mentioned treatment apparatus 1. While and, this wafer 2 turning with 30 rpm, when from nozzle 6 for the developer supply, it supplies developer which becomes Tokyo Ohka Kogyo Co. Ltd. (DB 69-062-0380) supplied, tradename NMD - W (tetramethyl ammonium hydroxide 2.38 % content) and this developer covers wafer surface, as it stops supply of developer, stopping the revolution of wafer 2, it did approximately 30 second development.

[0025] After that, while wafer 2 turning with 1000 rpm, starting the supply of pure water of ambient temperature from nozzle 7 for pure water supply of the ambient temperature, you washed away developer. Approximately, as after 10 second, supply of pure water of this ambient temperature is stopped, it started supplying pure water where surfactant is added as the final rinse liquid from nozzle 8 for final rinse liquid supply, furthermore after approximately 10 second, supply of pure water where said surfactant is added it stopped. Consequently, it increased rotation rate of wafer 2 to 3000 rpm, shaking off pure water where surfactant is added, it dried wafer 2.

[0026] With treatment above, resist \* pattern of 0.25  $\mu$ m could collapse, could form without peeling off.



[0027] 実施例 2

本実施例は、最終リンス液として 90 °C に加熱された温純水を用い、リンス工程の途中から常温の純水と温純水を併用し、一定時間併用してから、リンス工程の最終段階では上記温純水を単独で用いた例である。

[0028] なお、本実施例においては、最終リンス液供給用ノズル 8 から界面活性剤が添加された純水を供給する代わりに 90 °C に加熱された温純水を供給するようになされている以外は、実施例 1 にて用いたのと同様の構成を有する処理装置を用いた。

[0029] そして、ウェハ 2 の現像工程までは実施例 1 と同様にして行った後、ウェハ 2 を 1000 rpm にて回転させながら、常温の純水供給用ノズル 7 より常温の純水の供給を開始し、10 秒後、最終リンス液供給用ノズル 8 より 90 °C に加熱された温純水の供給も開始した。その後、約 2 秒後に上記温純水を供給し続けながら、常温の純水の供給を停止して、上記温純水にてウェハが被覆されたら、該温純水の供給も停止した。続いて、ウェハ 2 の回転数を 3000 rpm に上げ、この温純水を振り切ってウェハ 2 を乾燥させた。

[0030] 以上の処理により、0.25  $\mu$ m のレジスト・パターンが、倒壊したり、剥がれたりすることなく形成できた。

[0031] 実施例 3

本実施例は、最終リンス液としてエチルアルコールを用い、リンス工程の途中から常温の純水とエチルアルコールを併用し、一定時間併用してから、リンス工程の最終段階ではエチルアルコールを単独で用いた例である。

[0032] なお、本実施例においては、最終リンス液供給用ノズルから界面活性剤が添加された純水を供給する代わりにエチルアルコールを供給するようになされている以外は実施例 1 にて用いたのと同様の構成を有する処理装置を用いた。

[0033] そして、ウェハの現像工程までは実施例 1 と同様にして行った後、ウェハを 1000 rpm にて回転させながら、常温の純水の供給を開始して、10 秒間現像液を洗い流したら、最終リンス液としてエチルアルコールの供給も開始した。約 2 秒後に上記温純水を供給

[0027] Working Example 2

This working example to jointly use pure water and hot pure water of ambient temperature from the middle of rinse step making use of hot pure water which is heated to the 90 °C as final rinse liquid, after constant time jointly using, with final step of the rinse step it is an example which uses above-mentioned hot pure water with the alone.

[0028] Furthermore, in order to supply hot pure water which is heated to 90 °C instead of supplying pure water where surfactant is added from nozzle 8 for final rinse liquid supply regarding this working example, other than having done, the processor which possesses constitution which is similar to those which are used with Working Example 1 was used.

[0029] After doing, and, in same way as Working Example 1 to developing step of the wafer 2 while wafer 2 turning with 1000 rpm, it started supply of the pure water of ambient temperature from nozzle 7 for pure water supply of ambient temperature, after 10 second, it started also supply of hot pure water which is heated to 90 °C from nozzle 8 for final rinse liquid supply. While after that, continuing to supply above-mentioned hot pure water after approximately 2 second, stopping supply of pure water of the ambient temperature, when wafer was covered with above-mentioned hot pure water, it stopped also supply of said hot pure water. Consequently, rotation rate of wafer 2 was increased to 3000 rpm, this hot pure water was shaken off and wafer 2 was dried.

[0030] With treatment above, resist \* pattern of 0.25  $\mu$ m could collapse, could form without peeling off.

[0031] Working Example 3

This working example to jointly use pure water and ethyl alcohol of ambient temperature from the middle of rinse step making use of ethyl alcohol as final rinse liquid, after the constant time jointly using, with final step of rinse step it is an example which uses ethyl alcohol with alone.

[0032] Furthermore, in order to supply ethyl alcohol instead of supplying the pure water where surfactant is added from nozzle for final rinse liquid supply regarding this working example, other than having done, treatment apparatus which possesses the constitution which is similar to those which are used with the Working Example 1 was used.

[0033] It started also supply of ethyl alcohol and, after doing in same way as Working Example 1, while turning with 1000 rpm starting supply of the pure water of ambient temperature, when you wash away 10 second developer, with wafer as final rinse liquid to developing step of wafer. Approximately while

し続けながら、常温の純水の供給を停止して、エチルアルコールにてウェハが被覆されたら、該エチルアルコールの供給も停止した。続いて、ウェハの回転数を3000rpmに上げ、このエチルアルコールを振り切つてウェハを乾燥させた。

【0034】以上の処理により、0.25 $\mu$ mのレジスト・パターンが、倒壊したり、剥がれたりすることなく形成できた。

#### 【0035】実施例4

本実施例は、最終リンス液として、イソプロピルアルコールの蒸気とウェハ上に保持された純水とが接触する気相-液相平衡状態にて該ウェハ上で調製される混合溶液を用いた例である。

【0036】ここでは、現像工程、リンス工程、乾燥工程における一連の処理を図2に示される処理装置11によって行った。この処理装置11は、ウェハ2をチャックするステージ3、該ステージ3に接続するスピンドル4、該スピンドル4を回転させるモータ5、現像液供給用ノズル6、常温の純水供給用ノズル7、イソプロピルアルコールの蒸気を供給するため蒸気供給用ノズル18、さらにはウェハ2を加熱するためのIRランプ20よりなる。なお、現像カップ19は密閉可能な容器とされ、排気および排液を行うための排液口10が設けられている。

【0037】この処理装置11においては、現像液および常温の純水の供給開始/停止が制御できるのみならず、蒸気供給用ノズル18からのイソプロピルアルコールの蒸気の供給開始/停止、IRランプ20による加熱の開始/停止も制御できるようになされている。

【0038】そして、実際に処理を行うには、現像工程および常温の純水にて10秒間現像液を洗い流す工程までは実施例1と同様に行い、その後、該常温の純水の供給を停止すると共にウェハ2の回転を停止して、ウェハ2上に純水の被膜を形成した。次いで、蒸気供給用ノズル18よりイソプロピルアルコールの蒸気を供給すると共に、IRランプ20によりウェハ2を加熱した。

【0039】このとき、イソプロピルアルコールの蒸気とウェハ上に保持された純水層とが接触することにより成立する気相-液相平衡下で該ウェハ上に混合溶液が調製される。イソプロピルアルコールと純水との混合系においては、大気圧下、イソプロピルアルコール91.3

continuing to supply above-mentioned hot pure water after 2 second, stopping supply of pure water of ambient temperature, when the wafer was covered with ethyl alcohol, it stopped also supply of the said ethyl alcohol. Consequently, rotation rate of wafer was increased to 3000 rpm, the ethyl alcohol was shaken off and wafer was dried.

[0034] With treatment above, resist \* pattern of 0.25  $\mu$ m could collapse, could form without peeling off.

#### [0035] Working Example 4

This working example is example which uses mixed solution which with gas phase - liquid phase equilibrium state to which contact with vapor of isopropyl alcohol and pure water which is kept on wafer as final rinse liquid, is manufactured on said wafer.

[0036] Here, developing step and rinse step. It did with treatment apparatus 11 which is shown consecutive treatment in the drying process in Figure 2. This treatment apparatus 11, in order spindle 4 and said spindle 4 which are connected to the stage 3 and said stage 3 which wafer 2 chuck are done motor 5 and nozzle 6 for developer supply which turn, nozzle 7 for pure water supply of the ambient temperature, to supply vapor of isopropyl alcohol, nozzle 18 for vapor supply, furthermore consists of IR lamp 20 in order to heat wafer 2. Furthermore, developing cup 19 makes tightly closeable container, waste liquid port 10 in order to do exhaust and waste liquid is provided.

[0037] Regarding this treatment apparatus 11, it can control supply initiation / stop of pure water of the developer and ambient temperature furthermore, in order to be able to control also start of heating with supply initiation / stop and IR lamp 20 of the vapor of isopropyl alcohol from nozzle 18 for vapor supply / stop, you have done.

[0038] And, to treat actually, as it does in same way as Working Example 1 to the step which washes away 10 second developer with pure water of developing step and the ambient temperature, after that, stops supply of pure water of the said ambient temperature stopping revolution of wafer 2, it formed coating of the pure water on wafer 2. Next, as vapor of isopropyl alcohol is supplied from nozzle 18 for vapor supply, wafer 2 was heated with IR lamp 20.

[0039] Mixed solution is manufactured on said wafer under gas phase - liquid phase equilibrium which is formed this time, due to fact that contact with vapor of isopropyl alcohol and pure water layer which is kept on wafer. Regarding mixing system of isopropyl alcohol and pure water, in order under the

2 vol%にて極小沸点80.1℃を示すため、ウェハが80.1℃以上に加熱されると、ウェハ2上の混合溶液は気化される。

【0040】このため、上述の操作により、スピン乾燥させずともウェハ2上の水分が気化してウェハ2が乾燥し、0.25μmのレジスト・パターンが倒壊したり、剥がれたりすることなく形成できた。

【0041】なお、本発明は上述の実施例に示したものに限られない。例えば、実施例1においては、予め調整しておいた界面活性剤が添加された純水を最終リンス液として用いたが、リンス工程の全般を通じて常温の純水を供給して途中からこの常温の純水に界面活性剤を添加するようにしてもよい。これは、例えば、常温の純水供給用ノズル7内あるいはこれに接続する供給管の中途部に界面活性剤を供給するための供給管を接続すると共に、該界面活性剤の供給の開始／停止をバルブによって制御できるようにしておくことによって実現できる。また、実施例2、実施例3にて供給される最終リンス液を、リンス工程の途中で常温の純水と併用するのではなく、常温の純水の供給停止と同時に供給開始するようにしてもよい。さらに、実施例4においては、密閉系内を減圧し、共沸点を大気圧下に比して低くした状態にて、混合溶液を気化させてもよい。

#### 【0042】

【発明の効果】以上の説明から明かなように、本発明に係るパターン形成方法を適用すると、レジスト・パターンの倒壊現象が抑制され、フォトリソレジスト塗膜の微細なパターンニングが可能となる。

【0043】このため、半導体装置の製造プロセスにおけるフォトリソグラフィ工程に本発明を適用すると、エキシマレーザ・リソグラフィによる微細パターン形成の信頼性を大幅に向上させることが可能となる。また、さらなる微細加工をも可能となるため、半導体装置の高集積化への貢献は非常に大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るパターン形成方法にて使用する処理装置の一構成例を示す模式図である。

atmospheric pressure, to show minimum boiling point 80.1 °C with isopropyl alcohol 91.32 vol%, when wafer is heated to the 80.1 °C or higher, mixed solution on wafer 2 evaporates.

[0040] Because of this, spin drying does not do with above-mentioned operation, also water on wafer 2 evaporating, wafer 2 dried, resist \* pattern of the 0.25 μm could collapse, could form without peeling off.

[0041] Furthermore, this invention is not limited to those which are shown in the above-mentioned Working Example. Regarding for example Working Example 1, it used pure water where surfactant which is manufactured beforehand is added as final rinse liquid, but supplying pure water of ambient temperature via whole of rinse step, it is possible from the middle to add surfactant to pure water of this ambient temperature. As inside nozzle 7 for pure water supply of for example ambient temperature or supply pipe in order to supply surfactant to mid part of supply pipe which is connected to this is connected, it can actualize this, by it tries to being able to control start of supply of said surfactant / stop with valve. In addition, final rinse liquid which is supplied with Working Example 2, Working Example 3, it is not to jointly use with pure water of ambient temperature in middle of rinse step, it is possible simultaneously with supply stoppage of pure water of ambient temperature the supply initiation to do. Furthermore, vacuum it does inside closed system regarding Working Example 4, compares azeotropic boiling point under atmospheric pressure and with state which is made low, mixed solution it is possible to evaporate.

#### [0042]

[Effects of the Invention] In order to be clear from explanation above, when pattern formation method which relates to this invention is applied, collapse phenomenon of resist \* pattern is controlled, microscopic patterning of photoresist coating becomes possible.

[0043] Because of this, when this invention is applied to photolithography process in production process of semiconductor device, reliability of fine pattern formation due to excimer laser \* lithography greatly it becomes possible to improve. In addition, because even further microfabrication it becomes possible, contribution to trend to high integration of semiconductor device is very large.

#### [Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a schematic diagram which shows one configuration example of processor which is used with the pattern formation method which relates to this invention.

【図2】本発明に係るパターン形成方法にて使用する処理装置の他の構成例を示す模式図である。

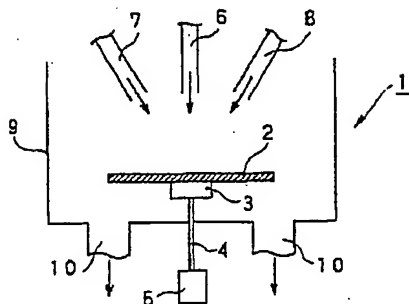
【図3】レジスト・パターン間を常温の純水が移動する状態を示す模式的斜視図である。

【図4】常温の純水が除去されてレジスト・パターンが倒壊した状態を示す模式的斜視図である。

【符号の説明】

- 1、11 処理装置
- 2 ウェハ
- 3 ステージ
- 4 スピンドル
- 5 モータ
- 6 現像液供給用ノズル
- 7 常温の純水供給用ノズル
- 8 最終リンス液供給用ノズル
- 9、19 現像カップ
- 10 排液口
- 18 蒸気供給用ノズル
- 20 IRランプ

【図1】



[Figure 2] It is a schematic diagram which shows other configuration example of processor which is used with pattern formation method which relates to this invention.

[Figure 3] It is a schematic oblique view which shows state where pure water of ambient temperature moves between resist \* pattern.

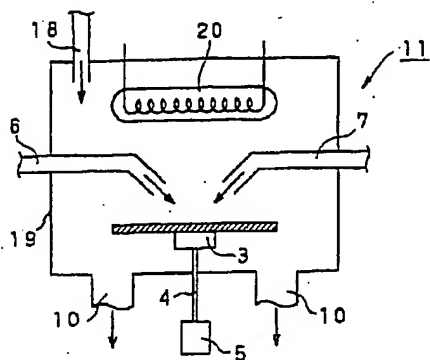
[Figure 4] Pure water of ambient temperature being removed, it is a schematic oblique view which shows the state where resist \* pattern collapses.

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1,11 processor
- 2 wafer
- 3 stage
- 4 spindle
- 5 motor
- Nozzle for 6 developer supply
- Nozzle for pure water supply of 7 ambient temperature
- Nozzle for 8 final rinse liquid supply
- 9,19 developing cup
- 10 waste liquid port
- Nozzle for 18 vapor supply
- 20 IR lamp

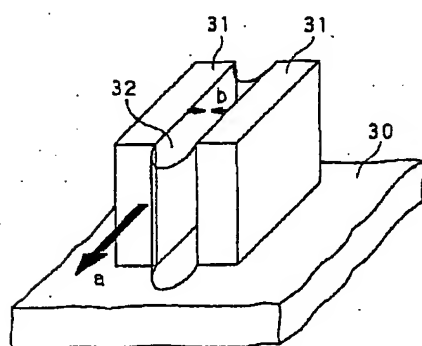
[Figure 1]

【図 2】

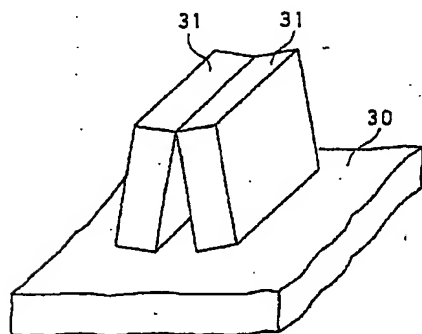


[Figure 2]

【図 3】



[Figure 3]



【図 4】

[Figure 4]

THIS PAGE BLANK (USPTO)